



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Patentschrift**
⑩ **DE 199 41 610 C 1**

⑤ Int. Cl. 7:
C 03 B 5/42
C 03 B 5/43
C 04 B 41/88
C 23 C 28/02

⑳ Aktenzeichen: 199 41 610.9-45
㉑ Anmeldetag: 1. 9. 1999
㉒ Offenlegungstag: -
㉓ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 5. 4. 2001

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦③ Patentinhaber:
W. C. Heraeus GmbH & Co. KG, 63450 Hanau, DE

⑦④ Vertreter:
Kühn, H., Pat.-Ass., 63450 Hanau

⑦② Erfinder:
Gorywoda, Marek, Dr., 63452 Hanau, DE; Kock,
Wulf, Dr., 63755 Alzenau, DE; Lupton, David Francis,
Dr., 63571 Gelnhausen, DE; Merker, Jürgen, Dr.,
63456 Hanau, DE

⑤⑤ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

GB	12 42 996 A
US	41 92 667 A
EP	04 71 505 B1
EP	06 79 733 A2
EP	05 59 330 A1

⑤④ Bauteil zur Verwendung in Kontakt zu einer Glasschmelze

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Bauteil zur Verwendung in der Glasindustrie mit einem feuerfesten Substrat, wobei das Substrat eine Beschichtung aufweist, die aus mindestens einer Einzelschicht gebildet ist, wobei die dem Substrat abgewandte, oberste Einzelschicht aus mindestens einem Edelmetall und/oder aus mindestens einer Edelmetall-Legierung gebildet ist sowie eine Verwendung eines solchen Bauteiles. Es stellt sich die Aufgabe, kostengünstigere Bauteile zur Verwendung in der Glasindustrie bei vergleichbarer Korrosionsbeständigkeit bereitzustellen und eine Verwendung anzugeben. Die Aufgabe wird dadurch gelöst, daß die oberste Einzelschicht überwiegend eine offene Mikroporosität $> 0,1\%$ und $\leq 20\%$ aufweist. Solche Bauteile sind ausgezeichnet für die erfindungsgemäße Verwendung in Glasschmelzen mit einer Viskosität η von mindestens $3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ geeignet.

DE 199 41 610 C 1

DE 199 41 610 C 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Bauteil zur Verwendung in Kontakt zu einer Glasschmelze mit einem feuerfesten Substrat, wobei das Substrat eine Beschichtung aufweist, die aus mindestens einer Einzelschicht gebildet ist, wobei die dem Substrat abgewandte, oberste Einzelschicht aus mindestens einem Edelmetall und/oder aus mindestens einer Edelmetall-Legierung gebildet ist sowie eine Verwendung eines solchen Bauteiles.

Bauteile, die zur Herstellung von Glas und insbesondere im Bereich der Glasschmelzwannen und Feeder verwendet werden, sind hohen Temperaturen in Verbindung mit aggressiven Atmosphären ausgesetzt. Ein besonders hoher korrosiver Angriff findet beispielsweise an der Drei-Phasen-Grenze zwischen der Glasschmelze, der Gasatmosphäre über der Schmelze und dem Feuerfestmaterial statt, der zu einer massiven Auswaschung des Feuerfestmaterials in Höhe der Oberfläche des Glasbades führt. Abgetragenes Feuerfestmaterial verunreinigt die Glasschmelze und mindert deren Qualität. Um eine hohe Qualität des Glases zu gewährleisten und die Lebensdauer solcher Bauteile zu verlängern, sind Beschichtungen oder Aus- beziehungsweise Verkleidungen mit Edelmetall üblich.

Derartiges beschreibt die Druckschrift EP 0 559 330 A1 unter anderem für den Einsatz in Glaswannen. Hier schützt eine nicht-poröse Beschichtung aus Edelmetall oder Edelmetall-Legierung ein keramisches Substrat vor korrosivem Angriff durch eine Glasschmelze und die aggressive Atmosphäre oberhalb der Schmelze. Die thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Substrates und der nicht-porösen Beschichtung sind aufeinander abgestimmt, um eine Ablösung der Beschichtung vom Substrat zu verhindern.

Die Druckschriften EP 0 471 505 B1 und EP 0 679 733 A2 beschreiben Bauteile aus metallischen Substraten und einer Beschichtung, die aus mehreren metallischen und keramischen Schichten aufgebaut ist. Die letzte der Schichten ist aus einem Edelmetall oder einer Edelmetall-Legierung gebildet und nicht-porös.

Als nachteilig und kostenintensiv erweist sich bei den beschriebenen Beschichtungen der notwendige Verfahrensschritt, in welchem die für den Kontakt zu Glasschmelze und korrosiver Atmosphäre vorgesehene edelmetallhaltige, letzte Schicht nachträglich verdichtet und ihre offene Porosität verschlossen wird.

Es stellt sich daher die Aufgabe, kostengünstigere Bauteile zur Verwendung in der Glasindustrie bei vergleichbarer Korrosionsbeständigkeit bereitzustellen und eine Verwendung anzugeben.

Die Aufgabe wird dadurch gelöst, daß die oberste Einzelschicht eine offene Mikroporosität $> 0,1\%$ und 20% aufweist und dass die offene Mikroporosität durch Poren gebildet wird, die einen mittleren Porendurchmesser im Bereich von $0,1\text{ }\mu\text{m}$ bis $100\text{ }\mu\text{m}$ aufweisen. Davon sei auch das überwiegende Vorhandensein einer offenen Mikroporosität $> 0,1\%$ und $\leq 20\%$ in der obersten Einzelschicht umfasst. Trotzdem die oberste Einzelschicht aus Edelmetall und/oder Edelmetall-Legierung porös ist, bietet sie überraschend einen ausreichend guten Schutz für das Substrat. Aufgrund der Porosität der obersten Einzelschicht stellt sich eine erhöhte Temperaturwechselbeständigkeit und eine verbesserte Haftung der Beschichtung am Substrat ein. Die Einsparung des im Stand der Technik beschriebenen Nachverdichtungsprozesses wirkt in hohem Maße kostenreduzierend. Das erfindungsgemäße Bauteil ist in nahezu beliebiger Form einzusetzen im direkten Kontakt mit Glasschmelzen.

Für das Substrat kommen keramische Feuerfestmaterialien wie Al_2O_3 , Aluminiumsilikatkeramik, Mullit, Zirkon-

mullit, ZrO_2 , SiO_2 , Cr_2O_3 und TiO_2 , aber auch metallische Hochtemperaturwerkstoffe wie Molybdän oder dispersionsverfestigte Hochtemperaturwerkstoffe auf Eisen- oder Nickelbasis in Frage. Die Auswahl eines geeigneten Substrates erfolgt vor allem im Hinblick auf das gewünschte Temperatur-Einsatzgebiet.

Die oberste Einzelschicht kann eine Dicke im Bereich von $50\text{ }\mu\text{m}$ bis $500\text{ }\mu\text{m}$ aufweisen und besitzt vorteilhafterweise eine Dicke im Bereich von $150\text{ }\mu\text{m}$ bis $500\text{ }\mu\text{m}$. Vorzugsweise wird eine offene Mikroporosität von mindestens 4% und höchstens 15% gewählt. Eine offene Mikroporosität von mindestens 4% ist definiert einstellbar. Vorteilhaft ist auch ein mittlerer Porendurchmesser im Bereich von $0,35\text{ }\mu\text{m}$ bis $90\text{ }\mu\text{m}$.

Zwischen dem Substrat und der obersten Einzelschicht können eventuell aufgrund stark unterschiedlicher thermischer Ausdehnungskoeffizienten oder zum Korrosionsschutz eines metallischen Substrates gegen oxidative Gase weitere metallische und/oder keramische Einzelschichten beliebiger Dicke erforderlich sein. Es hat sich bewährt, zur Gewährleistung einer ausgezeichneten Schichthaftung und Temperaturwechselbeständigkeit bei gleichzeitig erhöhter Verschleißfestigkeit, vorzugsweise gegenüber Schwebestoffen in der Glasschmelze, auf das Substrat zuerst eine duktile, metallische Einzelschicht und anschließend die oberste Einzelschicht mit offener Mikroporosität aufzubringen. Die duktile, metallische Einzelschicht ist dabei vorzugsweise aus Platin und die oberste Einzelschicht aus der Legierung PtRh10 gebildet.

Die Auswahl des Edelmetalles und/oder der Edelmetall-Legierung für die oberste Einzelschicht erfolgt im Hinblick auf das gewünschte Temperatur-Einsatzgebiet und das zu verarbeitende Glas. Geeignet sind vor allem Edelmetalle mit hohem Schmelzpunkt wie Platin, Ruthenium, Rhodium, Palladium, Iridium und deren Legierungen, wobei Platin zu bevorzugen ist.

Die beschriebenen Bauteile sind ausgezeichnet für die erfindungsgemäße Verwendung in Glasschmelzen mit einer Viskosität η von mindestens $3\text{ Pa}\cdot\text{s}$ geeignet. Die Viskosität von Bleiglasschmelzen liegt bei 1150°C beispielsweise im Bereich von etwa $3,5\text{ Pa}\cdot\text{s}$.

Die Beispiele 1 bis 3 dienen zur näheren Erläuterung der Erfindung.

Beispiel 1

Ein keramisches Substrat in Form eines Thermoelementschutzrohres aus porösem Al_2O_3 wurde mittels Drahtflammspritzen mit einer Einzelschicht aus Platin beschichtet. Die Schichtdicke betrug $300\text{ }\mu\text{m}$, die Porosität 10% . Nach Auslagerung des beschichteten Thermoelementschutzrohres in einer Bleiglasschmelze mit einer Viskosität von $3,5\text{ Pa}\cdot\text{s}$ und einer Temperatur von 1150°C über einen Zeitraum von 200 h wurde die Probe metallographisch und mittels REM untersucht. Es wurde kein Ein- oder Durchdringen von Glasschmelze in beziehungsweise durch die poröse Beschichtung festgestellt.

Beispiel 2

Ein keramisches Substrat in Form eines Thermoelementschutzrohres aus gasdichtem Mullit wurde mittels Hochgeschwindigkeits-Drahtflammspritzen mit einer Einzelschicht der Legierung PtRh10 beschichtet. Die Schichtdicke betrug $250\text{ }\mu\text{m}$, die Porosität 13% . Nach Auslagerung des beschichteten Thermoelementschutzrohres in einer Rasothermglasschmelze mit einer Viskosität von $150\text{ Pa}\cdot\text{s}$ und einer Temperatur von 1500°C über einen Zeitraum von

200 h wurde die Probe metallographisch und mittels REM untersucht. Es wurde kein Ein- oder Durchdringen von Glasschmelze in beziehungsweise durch die poröse Beschichtung festgestellt.

Beispiel 3

Ein Substrat aus oxiddispersionsverfestigtem Hochtemperatur-Werkstoff auf Eisen-Basis, hier PM2000 der Firma Plansee, in Form eines in der Glasindustrie verwendeten Ziehornes wurde mittels atmosphärischem Plasmaspritzen mit einer 200 µm dicken Zirkonoxidschicht beschichtet. Anschließend wurde auf diese keramische Schicht mittels Drahtflammspritzen eine oberste Einzelschicht aus der Legierung PtRh10 aufgebracht. Die Schichtdicke der obersten Einzelschicht betrug 250 µm, die Porosität 12%. Nach Auslagerung des beschichteten Ziehornes in einer Bleiglasschmelze mit einer Viskosität von 3,5 Pa · s und einer Temperatur von 1150°C über einen Zeitraum von 200 h wurde die Probe metallographisch und mittels REM untersucht. Es wurde kein Ein- oder Durchdringen von Glasschmelze in beziehungsweise durch die poröse Beschichtung festgestellt.

Patentansprüche

1. Bauteil zur Verwendung in Kontakt zu einer Glasschmelze mit einem feuerfesten Substrat, wobei das Substrat eine Beschichtung aufweist, die aus mindestens einer Einzelschicht gebildet ist, wobei die dem Substrat abgewandte, oberste Einzelschicht aus mindestens einem Edelmetall und/oder aus mindestens einer Edelmetall-Legierung gebildet ist, **dadurch gekennzeichnet**, daß die oberste Einzelschicht eine offene Mikroporosität $> 0,1\%$ und $\leq 20\%$ aufweist und dass die offene Mikroporosität durch Poren gebildet ist, die einen mittleren Porendurchmesser im Bereich von 0,1 µm bis 100 µm aufweisen.
2. Bauteil nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat aus einer Keramik gebildet ist.
3. Bauteil nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat aus einem Metall gebildet ist.
4. Bauteil nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die oberste Einzelschicht eine Dicke im Bereich von 50 µm bis 500 µm aufweist.
5. Bauteil nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die oberste Einzelschicht eine Dicke im Bereich von 150 µm bis 500 µm aufweist.
6. Bauteil nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die oberste Einzelschicht eine offene Mikroporosität von mindestens 4% und höchstens 15% aufweist.
7. Bauteil nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der mittlere Porendurchmesser Werte im Bereich von 0,35 µm bis 90 µm aufweist.
8. Bauteil nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die oberste Einzelschicht aus Platin oder einer Platin-Legierung gebildet ist.
9. Bauteil nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat eine duktile, metallische Einzelschicht aufweist und auf dieser die oberste Einzelschicht gebildet ist.
10. Bauteil nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die duktile, metallische Einzelschicht aus Platin und die oberste Einzelschicht aus PtRh10 gebildet ist.
11. Verwendung des Bauteiles nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 für Glasschmelzen mit einer Viskosität η von mindestens 3 Pa · s.

- Leerseite -

THIS PAGE BLANK (USPTO)